

PAT-NO: JP362238287A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62238287 A  
TITLE: PRODUCTION OF GLYCOSIDE CONCENTRATE  
PUBN-DATE: October 19, 1987

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
MURUI, TAKEO  
IDE, ATSUSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NISSHIN OIL MILLS LTD:THE	N/A

APPL-NO: JP61082659  
APPL-DATE: April 9, 1986

INT-CL (IPC): C07D493/04

US-CL-CURRENT: 549/435

ABSTRACT:

PURPOSE: To industrially and advantageously obtain the titled compound having physiological activities, e.g. antioxidant property, antimutagenicity, etc., by dissolving a polar solvent extract of defatted sesame seeds in chloroform, successively removing soluble components with water and acetone, adsorbing the an insoluble substance and eluting the adsorbed substance.

CONSTITUTION: Sesame seeds are defatted to give sesame oil cakes, which are pulverized and a mixed solvent of ethanol and water at 85/15 ratio is then added to carry out extraction while keeping the seeds at 50°C and stirring

for 3hr. The solvent in the extracted solution is then distilled away to give a crude glycoside, which is then dissolved in chloroform. The obtained solution is brought into contact with water and vigorously stirred to extract and remove water-soluble substances. The water-insoluble substances are then added to acetone and dispersed while stirring to extract and remove acetone-soluble substances. The resultant solution is passed through a silica gel column to adsorb the resultant insoluble substance. The adsorbed substance is then eluted with a mixed solvent of acetone and methanol to afford the aimed glycoside concentrate having the substance expressed by formulas I&sim;III as aglycones.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-238287

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 07 D 493/04

識別記号  
1 0 1

庁内整理番号  
8615-4C

⑭ 公開 昭和62年(1987)10月19日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 配糖体濃縮物の製造法

⑯ 特 願 昭61-82659

⑰ 出 願 昭61(1986)4月9日

⑱ 発 明 者 無 類 井 建 夫 東京都大田区西蒲田5-13-7

⑲ 発 明 者 井 出 淳 横浜市磯子区森6-27-9

⑳ 出 願 人 日 清 製 油 株 式 会 社 東京都中央区新川1丁目23番1号

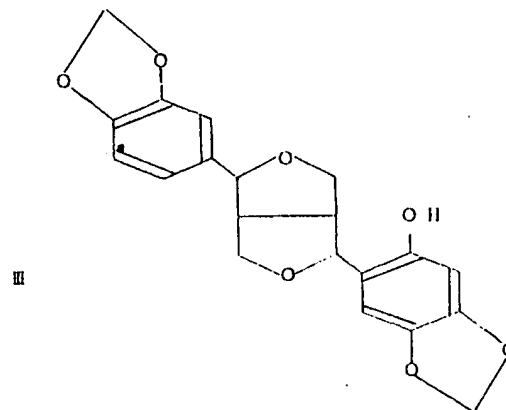
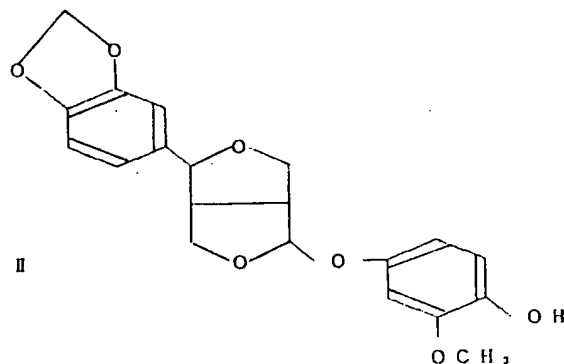
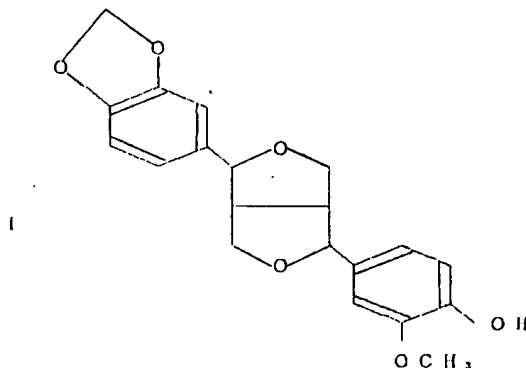
# 明 細 書

## 1. 発明の名称

配糖体濃縮物の製造法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 脱脂したゴマ種子の極性溶剤による抽出物をクロロホルムに溶解し、水と接触せしめて水溶性物質を除き、つづいて水不溶性物をアセトンに分散せしめて可溶物を除いたのち、シリカゲルに吸着後、アセトン/メタノール混合溶剤で溶出することを特徴とする下式Ⅰ、Ⅱ、Ⅲに示す配糖体濃縮物の製造法。



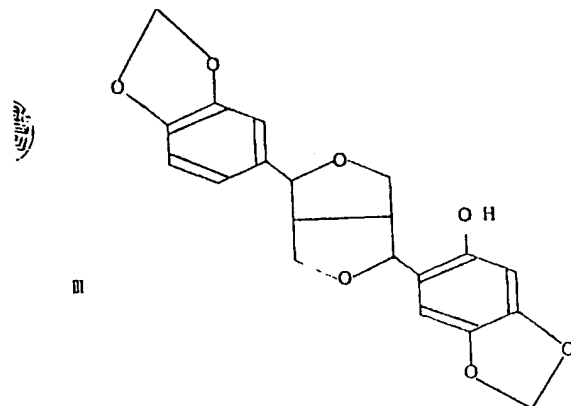
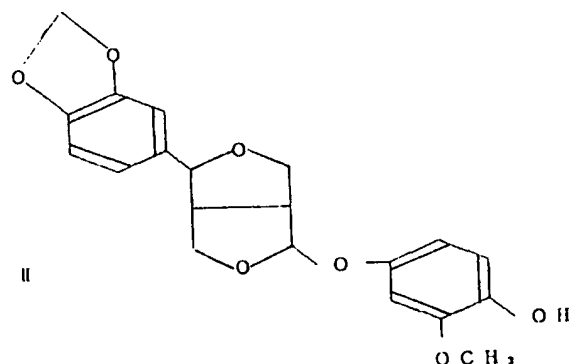
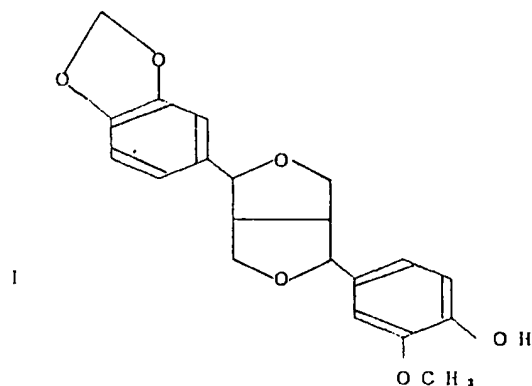
## 3. 発明の詳細な説明

## (a) 産業上の利用分野

本発明は、ゴマ種子に含まれる特定の配糖体を濃縮する方法に関するものである。

## (b) 従来技術

ゴマ種子には下式 I, II, III に示す物質をアグリコンとする配糖体が含まれることは従来から知られていたが、配糖体の化学構造などの詳細については明らかでない。



しかし、式 I, II, III に示す物質自体は抗酸化性、抗変異原性などの生理的作用を有することが知られるにいたり、その有用性についての今後に期待するところは大きなものがある。一方 I, II, III は油性であること、また生理活性に大きく関与していると考えられる水酸基が遊離の状態であることなどから、安定性、生体内への移行性について難点がある。このような事情から I, II, III を配糖体の形で使用することにより、安定性の改善および水に対する親和性を増すことによる生体内への移行性の増大が提案されている。

## (c) 発明が解決しようとする問題点

ところが、ゴマ種子に存在する上記の配糖体は種子 1 g 中 1 ~ 2 mg に過ぎず、挙動の類似する多量の他の配糖体と共存するため、これを濃縮するうえで大きな障害となっている。しかしながら、このものを高濃度に濃縮すまことは生理的活性を有効に利用するためには不可欠な要件であり、有効な濃縮法の開発が強く望まれている。

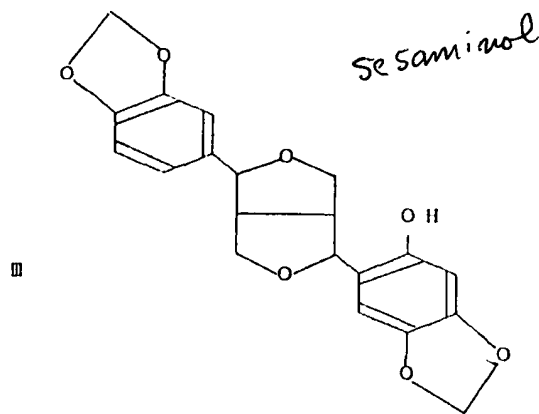
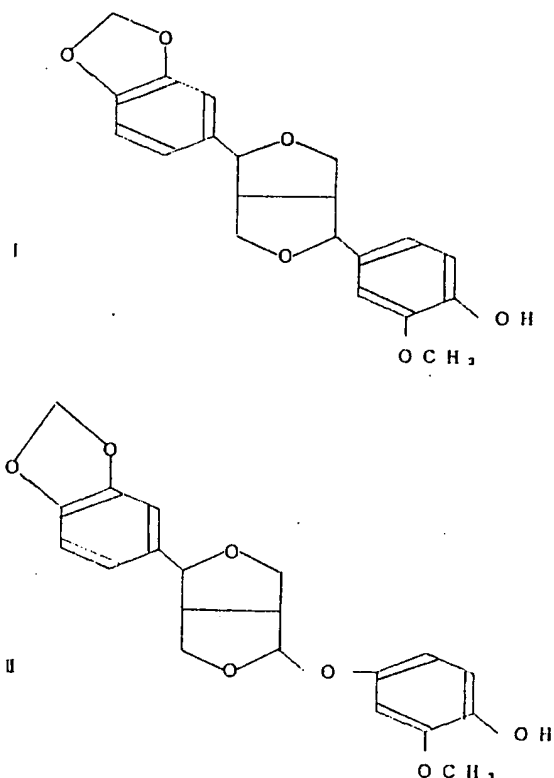
従って本発明の目的は、この配糖体を他の類縁

体が混入することなく高濃度に濃縮する方法を提供することにある。

## (d) 問題点を解決するための手段

上記の目的を達成すべく本発明者らは、この配糖体の挙動を詳細に調べたところ、2 種類の溶剤分別およびシリカゲル分画を組み合わせることにより効果的に濃縮できることを見出した。

本発明は、かかる知見に基づいて完成されたもので、脱脂したゴマ種子の極性溶剤による抽出物を、クロロホルムに溶解し、水と接触せしめて水溶性物質を除き、つづいて不水溶性物をアセトンに分散せしめて可溶物を除いたのち、シリカゲルに吸着後、アセトン/メタノール混合溶剤で溶出することを中心とする下式 I, II, III に示す物質をアグリコンとする配糖体濃縮物の製造法である。



すなわち、本発明は原料からの配糖体の抽出、溶剤分画による油溶性物質、水溶性物質およびその他の配糖体の除去、シリカゲル吸着による他の配糖体の除去の主なる3つの工程より成る。

以下にその各工程を詳述する。

#### A. 原料からの抽出

原料のゴマ種子は種類、産地などはいずれでも良く、後の作業上、予め脱脂し、100メッシュ

以下に粉碎したものが望ましい。これを5～20倍量の極性溶剤に浸漬し、50～80℃に加熱しつつ数時間攪拌して配糖体を抽出する。極性溶剤としては、アルコール、含水アルコール、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、クロロホルムがよく、アルコールとしてはメタノール、エタノール、正プロパノール、イソプロパノール、正ブタノール、イソブタノールがよく、水を混合して用いる場合の含水率は10～90%が効果的である。抽出後、濾過により不溶性残渣を除き、さらに大部分の溶剤を留去して、粗配糖体を得る。

#### B. 溶剤分画

粗配糖体を約10倍量のクロロホルムに投入し、完全に溶解したのち、同量の水を加えて激しく攪拌する。静置後、クロロホルム相を他の容器に移し、新たにクロロホルム相の半量の水を加えて攪拌する。静置後、クロロホルム相をとり、脱溶剤してクロロホルム可溶分を得る。この工程では糖類、たん白質および水溶性の配糖体が除去される。

次にクロロホルム可溶分に十分量のアセトンを

加え、攪拌機により激しく攪拌してアセトンと十分に接触させる。攪拌を止めて数時間放置後、上澄液を除き、モチ状の沈殿物を得る。沈殿は減圧下で30～50℃に加熱して残留するアセトンを除き、粉末状のアセトン不溶分を得る。この工程ではI、II、IIIおよびステロール等の油溶性物質が除去される。

#### C. シリカゲルカラム分画

シリカゲル分画として、ここではシリカゲルカラムによる方法を述べるが、本発明はこれに限定されない。

内径と高さの比が1/10～1/30の円筒に30～200メッシュのシリカゲルを円筒の高さの約80%になるように充填して、シリカゲルカラムを調製する。使用するシリカゲルは孔径30～100オングストロームのものであればいづれでもよく、活性化処理をせずに用いる。このとき、シリカゲルは予め十分量のクロロホルム/アセトン=10/1～2/1混合後に浸漬しておき、液相が十分シリカゲルに浸潤したのち、円筒の上記

より流入する。シリカゲルの沈降が終了し、液面がシリカゲル面にはほぼ等しくなるまで余剰の液を除く。

ついでカラム調製に用いたクロロホルム／アセトン混合液をなるべく少量用いてアセトン不溶部を溶解し、カラム上部より静かに流入する。このときカラムに供するアセトン不溶部は使用したシリカゲルカラムの重量の5%以下が望ましく、これをこえると目的物質の損失が次第に増加する。液面を下げたのち、カラム調製に用いたクロロホルム／アセトン混液を円筒の容積の0.85～1.5倍流す。続いてアセトン／メタノール＝20/1～5/1を円筒容積の0.8～1.5倍流し、溶出液を集める。溶出液の最適組成はシリカゲルの活性度、円筒の形、負荷量などにより異なるが、通常の場合、アセトン／メタノール＝10/1が適当である。この区分を脱溶剤して粉末状の目的とする濃縮物を得る。

本発明により得られた濃縮物の評価方法として配糖体である目的物の含量を直接測定する方法は

現在まで知られていない。そこで本発明者らは目的物を塩酸・メタノールで分解し、生成するⅠ、Ⅱ、Ⅲの量から濃縮度合を評価することとした。また、遊離の状態で存在するⅠ、Ⅱ、Ⅲについては、分解前後のこれらの物質の量の差によって配糖体に由来するⅠ、Ⅱ、Ⅲの量とした。

次にⅠ、Ⅱ、Ⅲの分析法についてのべると、試料50mgを小型試験管に正しくはかりとり、5%塩酸・メタノール2mlを加えて溶解、又は分散させる。密栓して80℃湯浴にて3時間加熱したのち冷却し、酢酸エチル1mlおよび飽和食塩水5mlを加え栓をして激しく振とうする。放置後、上層を水素炎イオン化検出器を装備したガスクロマトグラフに供する。標準物質としてコレステロールの一定濃度の溶液を注入し、ピーク面積比からⅠ、Ⅱ、Ⅲの全含有量を算出する。同時に5%塩酸・メタノールの代わりにメタノールを用いた空試験を行い、配糖体に由来しないⅠ、Ⅱ、Ⅲの量を求め、その差を配糖体に由来する量とする。

#### (e)実施例

##### 実施例1

中国産ゴマを脱脂したゴマ油粕1kgを100メッシュ以下に粉砕し、20ℓ抽出槽にとる。エタノール／水＝85/15を15ℓ加え、50℃に保ちつつ3時間攪拌する。冷却後、減圧濾過により不溶性残渣を除き、抽出液12.5ℓを得た。抽出液の全量をロータリーエバポレーターに供し、大部分の溶剤を留去し、粗配糖体45gを得た。粗配糖体をクロロホルム450mlに溶解して分液ロートに移し、水450mlを加え、激しく振とうする。1時間放置後、下層を別の容器に移し、さらに新しいクロロホルム250mlを加え再度激しく振とうする。下層は先の下層と合わせ、溶剤を留去し、クロロホルム可溶部11gを得る。

つづいてアセトン200mlを加え、電動式攪拌機で激しく攪拌し、クロロホルム可溶分を完全に分散させる。3時間静置後、上澄液を除き、沈殿物は減圧下で30～35℃に2時間保ち、残留するアセトンを除いてアセトン不溶部5.3gを得

た。

次に内径3.0cm、高さ45cmのガラス製カラムにシリカゲル(和光純薬(株)製ワコーゲルC-100)100gをクロロホルム／アセトン＝4/1を用いて流入し、シリカゲルカラムを調製する。同じ液20mlを用いてアセトン不溶分の全量を溶解し、上部より流入し、シリカゲルに吸着させる。同じ液を120ml流したのち、アセトン／メタノール＝9/2 120mlを流し、この時の溶出液を集め、脱溶剤して粉末状の目的の濃縮物0.41gを得た。なお、本実施例における粗配糖体に含まれる目的物由来のⅠ、Ⅱ、Ⅲの総量は0.8mg/gであり、濃縮物のそれは77mg/gであった。

また、本濃縮物の組成比は、Ⅰの配糖体28%、Ⅱの配糖体7%、Ⅲの配糖体65%で、配糖体に由来しないⅠ、Ⅱ、Ⅲは検出されなかった。

##### 実施例2

ゴマ油粕1kgを100メッシュ以下に粉砕し、20ℓ抽出槽にとる。クロロホルム15ℓを加え

特許庁長官 宇賀道郎 殿

## 1. 事件の表示

昭和61年特許願第082659号

## 2. 発明の名称

配糖体濃縮物の製造法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都中央区新川一丁目23番1号

名 称 日清製油株式会社

代表者 菅川光男

本件に関する連絡は下記をお願いします。

郵便番号 221

住 所 神奈川県横浜市神奈川区千若町1-3

名 称 日清製油株式会社 研究所

電 話 045(461)0120

常に攪拌しつつ一夜抽出をつづける。減圧濾過により不溶性残渣を除き、抽出液12.1ℓを得る。ロータリーエバポレーターを用いて約0.5ℓに濃縮後、水500mlを加えて激しく振とうする。以下、実施例1と同様に操作してアセトン不溶部4.8gを得た。その1.0gを実施例1と同様の条件でシリカゲルカラムに供し、目的の濃縮物0.07gを得た。本濃縮物は配糖体に由来するⅠ、Ⅱ、Ⅲを112mg/g含み、配糖体の組成比は実施例1とほぼ同一であった。また配糖体に由来しないⅠ、Ⅱ、Ⅲはいずれも検出されなかった。

## (i) 発明の効果

本発明によれば、ゴマ種子中に微量しか存在せず、しかも挙動の類似する多量の他の配糖体と共存するために濃縮が困難であった目的物を容易に得ることができる。このものは抗酸化性、抗変異原性などの有用な生理的作用が期待される。

特許出願人 日清製油株式会社

## 4. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄

## 5. 補正の内容

別紙の通り

別 紙

## 特許請求の範囲

(i) 脱脂したゴマ種子の極性溶剤による抽出物をクロロホルムに溶解し、水と接触せしめて水溶性物質を除き、つづいて水不溶性物をアセトンに分散せしめて可溶物を除いたのち、シリカゲルに吸着後、アセトン/メタノール混合溶剤で溶出することを特徴とする下式のⅠ、Ⅱ、Ⅲに示す物質をアグリコンとする配糖体濃縮物の製造法。

